

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

**0 231 856
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 87101081.5

51 Int. Cl.4: G11B 7/24 , G11B 11/10

22 Anmeldetag: 27.01.87

30 Priorität: 04.02.86 DE 3603266

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.08.87 Patentblatt 87/33

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

71 Anmelder: Röhm GmbH
Kirschenallee Postfach 4242
D-6100 Darmstadt 1(DE)

72 Erfinder: Eich, Manfred
Bockenheimer Landstrasse 7
D-6000 Frankfurt 1(DE)
Erfinder: Wendorff, Joachim, Dr.
Reiherstrasse 18
D-6085 Nauheim(DE)

54 Vorrichtung zur reversiblen optischen Datenspeicherung II.

57 Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur reversiblen optischen Informationsspeicherung unter Verwendung von polymeren Flüssigkristallen als Speichermedium, wobei die Vorrichtung einen orientierten Film aus einem flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren als Speichermedium enthält und eingerichtet ist, um mittels einer Wärmequelle des Speichermedium zu Einspeicherung lokal aufzuheizen und über eine lokale Variation der Molekülorientierung die Information einzuspeichern.

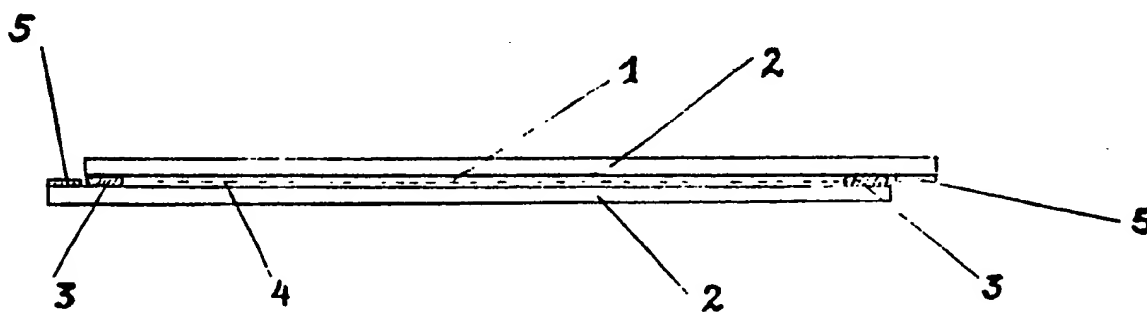


FIG. 1

EP 0 231 856 A2

Xerox Copy Centre

BEST AVAILABLE COPY

Vorrichtung zur reversiblen, optischen DatenspeicherungGebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur reversiblen, optischen Datenspeicherung unter Verwendung
5 von polymeren Flüssigkristallen.

Stand der Technik

10 Zwischen der festen kristallinen Phase und der fluiden Schmelze, im folgenden als isotrope Schmelze gekennzeichnet, treten in bestimmten Substanzen Zwischenphasen auf, die in struktureller und dynamischer Hinsicht Eigenschaften sowohl des geordneten kristallinen Zustands als auch des ungeordneten Schmelzzu-
15 standes in sich vereinigen. So sind diese Phasen zwar fluide, weisen aber z. B. optische Eigenschaften auf, die charakteristisch für die Mehrzahl kristalliner aber auch teilkristalliner Stoffe sind: sie sind doppelbrechend. Man spricht aus unmittelbar einsehbaren Gründen von Zwischenphasen (Mesophasen) oder auch von flüssig-kristallinen Phasen. Diese Zwischenphasen sind über eine Temperaturvariation zu erhalten -in diesem Fall spricht man von thermotropen Flüssigkristallen -oder auch in Lösung über Konzentrationsvaria-
20 tionen. Im folgenden sollen nur thermotrope Flüssigkristalle betrachtet werden. Zur Charakterisierung der Existenzbereiche dieser Zwischenphasen gibt man im allgemeinen die z. B. kalorimetrisch oder mittels Polarisationsmikroskop bestimmten Übergangstemperaturen vom kristallinen Zustand in den flüssig-kristallinen Zustand sowie vom flüssig-kristallinen Zustand in den der isotropen Schmelze (Klärpunkt) an. Ferner wird beim Vorliegen unterschiedlicher flüssig-kristalliner Zustände der Satz der entsprechenden Übergangstemperaturen angegeben.

Das Auftreten von Mesophasen ist gekoppelt mit Besonderheiten in der Molekülgeometrie. Sphärisch
25 symmetrische Moleküle können keine Mesophasen ausbilden, wohl aber Moleküle, deren Gestalt sich grob als zylinderförmig oder scheibchenförmig charakterisieren läßt. Dabei können die Moleküle starr sein, und das Verhältnis ihrer maximalen zu ihrer minimalen Abmessung (z. B. Zylinderlänge/Zylinderdurchmesser) muß einen kritischen Wert von ca. 3 deutlich überschreiten.

Die Struktur solcher Mesophasen ist nun dadurch gekennzeichnet, daß im einfachsten Fall für zylind-
30 derförmige Moleküle, in der sog. nematischen Phase, die Molekülzentren ungeordnet wie in einer isotropen Schmelze verteilt sind, während die Längsachsen der Moleküle parallel zueinander orientiert sind. Das ist abweichend vom Zustand in der isotropen Schmelze, wo die Molekülachsen statistisch verteilt vorliegen. Die Folge sind anisotrope mechanische, elektrische aber auch optische Eigenschaften. Bei der cholesterischen Phase kommt als zusätzliches Ordnungsprinzip eine kontinuierliche helikale Variation der Orientie-
35 rungsrichtung der Moleküllängsachsen hinzu, was zu besonderen optischen Eigenschaften, wie starke optische Aktivität oder Selektivreflektion von Licht, führt. Bei den sogenannten smektischen Phasen tritt schließlich in Ergänzung zu der bereits beschriebenen Orientierungsordnung, wie sie für den nematischen Zustand charakteristisch ist, eine regelmäßige Anordnung der Molekülschwerpunkte im Raum hinzu, z.B. nur entlang einer räumlichen Achse aber auch, in anderen smektischen Modifikationen, entlang zwei oder
40 gar drei voneinander unabhängigen Achsen. Dennoch sind diese Phasen fluide. Scheibchenförmige Moleküle vermögen sogenannte diskotische Phasen auszubilden, in denen entweder nur die Scheibchen normalen parallel zueinander orientiert sind (vgl. nematische Phase) oder aber in denen die Scheibchen innerhalb von Säulen in regelmäßiger oder unregelmäßiger Weise angeordnet sind. Man spricht von kolumnaren Strukturen in diesem Fall.

45 Eine charakteristische und für die Anwendung sehr wichtige Größe flüssig-kristalliner Strukturen ist der Orientierungsordnungsparameter, der ein Maß für die Güte der Orientierungsordnung ist. Sein Wert liegt zwischen 0 bei vollständiger Desorientierung (wie in der isotropen Schmelze) und 1 bei perfekter Parallelorientierung aller molekularer Längsachsen.

Die weite Verbreitung von flüssig-kristallinen Substanzen in technischen Produkten, wie Anzeigeelementen in Taschenrechnern, Armbanduhren oder digitalen Meßgeräten, beruht auf der Eigenart, daß sich die Orientierungsrichtung, die sich durch den sogenannten Direktor repräsentieren läßt, durch von außen einwirkende elektrische, magnetische oder mechanische Felder leicht verändern läßt. Die dadurch beding-

ten Veränderungen in den optischen Eigenschaften lassen sich in Kombination mit weiteren Komponenten, wie Polarisatoren, Zellenwänden usw. in Anzeigeelementen zur Informationsdarstellung verwenden. Die Zellenwände dienen dabei dem Schutz der fluiden Mesophasen und geben die geforderte makroskopische Gestalt des Flüssigkristallfilms vor.

5 In den letzten Jahren hat man erkannt, daß es für viele Anwendungsgebiete vorteilhaft sein kann, die Eigenschaften von flüssigkristallinen Phasen mit denen von Polymeren zu kombinieren. Die vorteilhaften Polymereigenschaften sind dabei gute mechanische Eigenschaften, was die Herstellung dünner, formstabiler Filme aus solchen Substanzen möglich macht, sowie das Auftreten eines Einfriervorgangs - (Glasübergang), was das Fixieren einer vorgegebenen Orientierungsstruktur möglich macht. Die Angabe der
10 z. B. kalorimetrisch ermittelbaren Glasktemperatur T_g dient zur Kennzeichnung des Existenzbereiches der festen flüssig-kristallinen Phase. Oberhalb dieser Temperatur weist das Polymere einen viskoelastischen oder zähelastischen Zustand auf.

Theorien zur Ausbildung flüssig-kristalliner Phasen allgemein und zur Ausbildung solcher Phasen in Polymersystemen im Besonderen sowie experimentellen Befunde zeigen, daß der Weg zu flüssigkristallinen
15 Polymeren über die Verwendung von starren mesogenen Struktureinheiten, wie sie für niedrigmolekulare Flüssigkristalle charakteristisch sind, in Verbindung mit flexiblen Spacergruppen und flexiblen Kettenmolekülen führt. Dabei sind sehr unterschiedliche Bauprinzipien möglich. Die mesogenen Gruppen sind bei der Klasse der Seitenketten-Flüssigkristalle über einen flexiblen Spacer, gegebenenfalls auch ohne diesen Spacer, an einer flexiblen oder semiflexiblen Hauptkette fixiert. Bei den mesogenen Gruppen kann es sich
20 dabei um zylinderförmige oder scheibchenförmige handeln. Die Hauptkette kann dabei auch mesogene Gruppen enthalten, die durch flexible Einheiten getrennt sind. Copolymere, dadurch charakterisiert, daß innerhalb eines Polymeren verschiedene Spacer und/oder mesogene Gruppen auftreten, können ebenfalls flüssig-kristalline Phasen ausbilden.

Neben diesen Seitenketten-Flüssigkristallen zeigen auch Hauptkettenpolymere unter bestimmten Bedingungen flüssig-kristalline Phasen. Die Bedingungen hierfür sind, daß die Ketten entweder vollständig aus
25 starren Gruppen aufgebaut sind, oder aber aus starren und flexiblen Gruppen. Copolymere aus verschiedenen mesogenen Gruppen und/oder Spacergruppen vermögen ebenfalls flüssig-kristalline Phasen auszubilden. Die mesogenen Gruppen können eine eher zylinderförmige bzw. eine eher stäbchenförmige Gestalt aufweisen. Die Natur der Mesophasen sowie die Existenzbereiche dieser Phasen sowie des
30 Glaszustands lassen sich über die Struktur der mesogenen Gruppen, über die Spacerlänge und -flexibilität, die Flexibilität der Hauptkette sowie über deren Taktizität und Länge näherungsweise einstellen.

In den Markt eingeführt sind bisher praktisch nur Hauptkettenpolymere mit ausschließlich starren Einheiten gemäß BI oder mit überwiegend starren Einheiten. Sie weisen extrem hohe Werte für die Festigkeit und die Steifigkeit auf. Man spricht von sich selbst verstärkenden thermoplastischen Kunststoffen.
35 Ihr Einsatzgebiet sind technische Teile, in denen extreme mechanische Eigenschaften gefordert sind. (Vgl. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed. Vol. 14, pg. 414 -421, (1984); J.H. Wendorff, Kunststoffe 73, 524 -528 (1983); M.G. Dobb, J.E. McIntyre Adv. Polym. Sci. 60/61, 61 -98 (1984).

Polymere mit flexiblen und starren Einheiten haben noch nicht in auf dem Markt eingeführten Systemen Verwendung gefunden. Ihr Vorteil besteht in einem im Vergleich zu Seitenketten-Flüssigkristallen hohen
40 Wert des Orientierungsordnungsparameters (Vgl. C. Noel, F. Laupretre, C. Friedrich, B. Fagolle, L. Bosio, Polymer 25, 808 -814 (1984); B. Wunderlich, I. Grebowicz Adv. Polymer. Sci. 60/61, 1 -60 (1984), Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., Vol. 14, pg 414 -421 (1981). Auch die Polymeren mit mesogenen Seitengruppen fanden in jüngster Zeit starke Beachtung (Vgl. S. B. Clough, A. Blumstein & E.C. Hsu, macromolecules 9, 123 (1976); V. N. Tsekov et al. Europ. Polymer J. 9, 481 (1973); L. Strzelecky
45 & L. Libert, Bull. Soc. Chim. France 297 (1973); H. Finkelmann in "Polymer Liquid Crystals", Academic Press, 1982; J. Frenzel, G. Rehage, Macromol. Chem 184, 1689 -1703 (1983; Makromol. Chem. Rapid Commun. 1, 129 (1980); D. Hoppner, J. H. Wendorff, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 125, 37 -51 (1984). DE-A 27 22 589, DE-A 28 31 909, DE-A 30 20 645, DE-A 30 27 757, DE-A 32 11 400, EU-A 90 282.

50 Aus der US-A 4 293 435 ist eine technische Nutzung des spezifischen Verhaltens der flüssigkristallinen Polymere, das mit dem Übergang in den Glaszustand verbunden ist, bekannt. Dabei wird durch Anwendung von Bedingungen, die in definierter Weise Anordnung und Orientierung der flüssigkristallinen Polymeren verändern (wie z. B. elektrisches und magnetisches Feld bzw. Druck) Information gespeichert. Dieser Stand der Technik wird in der GB-A 2 146 787 diskutiert. Es wird darauf hingewiesen, daß die in der US-A
55 vorgesehene Lagerung der Vorrichtung im Festzustand unterhalb Glasktemperatur (T_g) bedeutet, daß T_g oberhalb der üblichen Raumtemperatur (T_a) liegt, d. h. daß das Polymersystem bei Temperaturen zur Anwendung kommt, die in der Größenordnung von 100°C über T_a liegen, will man innerhalb vernünftiger Zeiten die Information aufnehmen. Solche Temperaturen seien unhandlich und brächten auf längere Sicht

einen Abbau des Polymeren mit sich. Diese Schwierigkeiten lassen sich nach der GB-A vermeiden, wenn man bestimmte polymere Seitenketten-Flüssigkristalle verwendet. Dann ist es nicht länger notwendig, zur Aufbewahrung der Vorrichtung einen Temperaturbereich unterhalb der T_g einzuhalten, sondern eine stabile Speicherung über viele Jahre hinweg soll bei Temperaturen oberhalb T_g und unterhalb einer Temperatur - (T_i), bei der das Polymermaterial flüssig zu werden beginnt möglich sein.

Die Bestimmung der T_i kann durch Verfolgung des Lichtdurchgangs durch ein flüssigkristallines Polymer zwischen zwei gekreuzte Polarisationsfiltern mit ab Glasktemperatur ansteigender Temperatur vorgenommen werden. Einige Grade unterhalb des smektisch-isotropen Phasenübergangs steigt die Lichtdurchlässigkeit plötzlich an. Dieser Anstieg rührt vom Übergang eines anisotropen aber wenig durchlässigen zu einem hochgradig doppelbrechenden, durchlässigen Zustand des Bereichs her. Der Temperaturbereich oberhalb dieser Temperatur T_i wird als "flüssiger Bereich" (fluid region) bezeichnet. Mit steigender Temperatur steigt auch die Lichtdurchlässigkeit an, bis sie bei einer T_m ihr Maximum erreicht. Die T_m markiert den Punkt, an dem die isotrope (Klar-)Phase zuerst auftritt.

Da das Auftreten der isotropen Phase bei gekreuzten Polarisatoren zu einer Extinktion des Lichts führt, bringt eine weitere Temperaturerhöhung einen Abfall des Lichtdurchtritts in dem Maße mit sich, wie die isotropen Bezirke in der Größe anwachsen, bis die sogenannte Klärtemperatur (T_c) erreicht ist, bei der die letzten Reste der für die Doppelbrechung verantwortlichen Struktur verschwunden sind.

In der GB-A 2 146 787 wird eine Vorrichtung beansprucht mit einer Materialschicht, die ein flüssigkristallines Polymeres mit mesogener Seitenkette enthält, sowie Einrichtungen zum thermischen Überführen mindestens eines Teils des Materials aus dem viskosen Zustand, bei dem sich die Temperatur des Materials im Bereich T_g bis T_i befindet, in den flüssigen Bereich und Einrichtungen zur Beeinflussung mindestens eines Teils des Materials im flüssigen Bereich, womit man eine selektive Veränderung in der Textur der Moleküle im Material hervorruft und dadurch Information eingibt, die auch nach Abkühlung des flüssigen Bereichs und Rückkehr in den viskosen Zustand erhalten bleibt. Für die GB-A ist es somit eine essentielle Voraussetzung, Polymermaterial zu verwenden für das gilt: $T_i > T_a > T_g$. Ferner wird eine Vorrichtung beschrieben, in der die Materialschicht ein flüssigkristallines Polymer mit einer smektogenen Seitenkette enthält. Besonders bevorzugt sind polymere Flüssigkristalle vom Polysiloxan-Typ mit Diphenylcyan-Seitenketten oder Benzoessäureester-Seitenketten.

30

Aufgabe und Lösung

Nach wie vor besteht ein großes Interesse an optischen Speichermedien, die neben hohen Aufzeichnungsdichten auch die Möglichkeit zur reversiblen Speicherung besitzen. Die vorstehend erläuterten Lösungen des Problems der optischen Datenspeicherung stellen relativ eng begrenzte technische Lösungen dar. So beruht die Vorrichtung gemäß der GB-A auf der Anwendung von flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren mit der essentiellen Voraussetzung, daß die Temperatur so ausgewählt wird, daß das Polymermaterial in einem viskosen Zustandsbereich gehalten wird. Die differenzierte Offenbarung erstreckt sich auf Polysiloxan-Flüssig-kristalle, vorzugsweise mit Diphenylcyan-oder Benzoessäureester-Seitenketten. Die Stabilität der eingespeicherten Information ist sowohl wegen der vorhandenen Molekülbeweglichkeit und der endlichen Relaxationszeiten als auch durch die Möglichkeit der Beeinflussung des Systems z. B. durch Störfelder nicht eindeutig gewährleistet. Zu wünschen wären weiterhin technische Lösungen, deren Realisierung innerhalb eines nicht zu engen Spielraums durchführbar sein sollte.

Es wurde nun gefunden, daß eine besonders günstige Form der optischen Datenspeicherung erreicht werden kann durch Anwendung der erfindungsgemäßen Vorrichtung.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur reversiblen optischen Informationsspeicherung unter Verwendung von polymeren Flüssigkristallen als Speichermedium enthält einen Film aus einem flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren als Speichermedium.

Mittels Laserstrahlung wird durch eine lokale Reorientierung oder Desorientierung die optische Information eingespeichert. Zweckmäßig ist das Speichermedium enthaltend ein flüssigkristallines Hauptkettenpolymeres Teil einer Vorrichtung.

Die Vorrichtung ist eingerichtet zum Einspeichern der Information mittels selektiver Variation der räumlichen Ordnung und/oder Orientierung der flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren.

Polymere Hauptkettenflüssigkristalle weisen gegenüber Seitenkettenpolymeren den Vorteil höherer Orientierungsordnungsgrade auf, was zu höheren Kontrasten und Beugungseffizienzen führt.

Dabei kann die Temperatur des Speichermediums, bei der die Information eingespeichert wird, im Bereich des raumstabilen Zustands unterhalb der Glas-temperatur T_g des flüssigkristallinen Hauptkettenpolymerisats liegen. Alternativ kann die Temperatur des Speichermediums, bei welcher die Information eingespeichert wird, auch im viskoelastischen Zustandsbereich oberhalb der Glas-temperatur T_g des flüssigkristallinen Hauptkettenpolymerisats liegen. Der entstandene, makroskopisch isotrope Bereich wird unterhalb der Glas-temperatur T_g eingefroren. Die erzeugten Streuzentren bzw. reorientierten Bereiche können als optische Information ausgelesen werden.

Die Anforderungen an die Struktur der flüssigkristallinen Polymere für die verschiedenen Orientierungsverfahren sind in der Literatur dokumentiert. So erfordert zum Beispiel eine homöotrope Orientierung im elektrischen Feld eine positive Dielektrizitätsanisotropie für den verwendeten Frequenzbereich. Eine homogene Orientierung hingegen läßt sich häufig durch Begrenzungsflächen aus strukturiertem Polyimid erzeugen. Hierfür sind mesogene Gruppen mit anisotroper Form erforderlich.

Vgl. R. Kelker, R. Hatz Handbook of Liquid Crystals Verlag Chemie 1981. Vgl. Pranoto, W. Haase Mol. Cryst. Liq. Cryst. 98, 299-308 (1983) R. Zentel, R. Ringsdorf, Makromol. Chem. 182, 1245-1256 (1982) Vgl. Liquid Crystals and Ordered Fluids, A Griffin, J.F. Johnson Vol. 4, Plenum Press, New York 1984.

Die flüssigkristallinen Polymeren

Die erfindungsgemäß verwendbaren flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren FHP gehorchen im allgemeinen dem Prinzip, daß die Ketten aus relativ starren, mesogenen Gruppen und flexiblen Spacergruppen aufgebaut sind. Dabei werden die starren und flexiblen Gruppen sich im allgemeinen regelmäßig entlang der Kette abwechseln.

Es kann jedoch in vielen Fällen vorteilhaft sein, das Bauprinzip so zu variieren, daß Spacergruppen unterschiedlicher Länge bzw. unterschiedliche mesogene Gruppen die Kette aufbauen, wobei das Auftreten dieser Struktureinheiten regelmäßig oder ungeordnet entlang der Kette erfolgt (vgl. "Stand der Technik").

Der Verknüpfungsmechanismus ist im allgemeinen der der Kondensation (Polykondensation).

Von besonderem Interesse sind die Polykondensationsprodukte.

Typ Polyester

A. Eines, die mesogene Einheit enthaltenden Diols (I)

HO-M-OH (I)

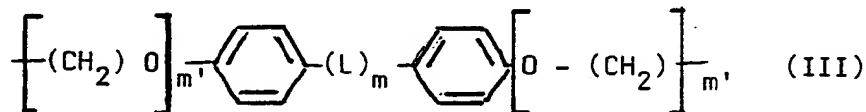
worin M die mesogene Einheit darstellt mit einer aliphatischen Dicarbonsäure

HOOC-(CH₂)_n-COOH (II)

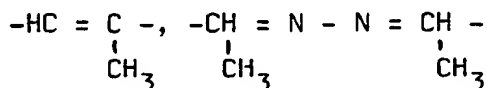
worin n für eine Zahl von 2 bis 20 steht, als Spacer.

Die mesogenen Einheiten M gehen im wesentlichen auf die freien niedermolekularen Mesogene des Standes der Technik zurück.

Vorzugsweise enthalten die mesogenen Einheiten M zwei Phenylreste, die direkt oder über eine Brücke miteinander verbunden sind, gemäß folgender Formel (III)



worin L für die Reste -CH=N-; -N=N-; -N= $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}$ -; -CH= $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}$ -; -CH=CH-; -C=C-; -O $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$ -



oder für eine Phenylengruppe und m und m' für Null oder Eins steht und gegebenenfalls eine oder beide Phenylreste mehrheitlich symmetrisch mit Methylgruppen oder Halogen wie Chlor, Brom etc. substituiert sein können.

B. eine, die mesogene Einheit enthaltende Dicarbonsäure (IV)

$\text{HOOC}-\text{M}'-\text{COOH}$ (IV)

worin M' die gleiche Bedeutung wie M gemäß Formel (II) besitzt, mit der Maßgabe, daß m' in der Regel für Null steht,

5 mit einem aliphatischen Diol der Formel (V)

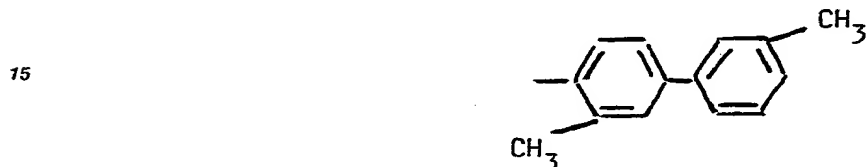
$\text{OH}-\text{A}-\text{OH}$ (V)

worin A eine, gegebenenfalls mit C_1 , $-\text{C}_2$ -Alkylresten substituierte, gegebenenfalls durch einen oder mehrere Ethersauerstoffatome unterbrochene Alkylkette mit 2 bis 20 Kettengliedern bedeutet.

C. Eines, die mesogene Einheit enthaltenen Diisocyanats (VI)

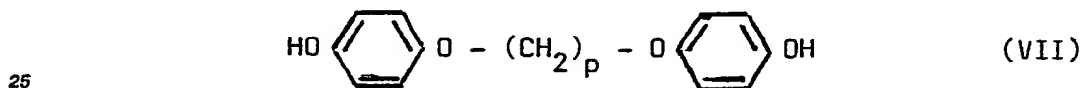
10 $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{M}'-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (VI)

worin M' die gleiche Bedeutung wie M gemäß Formel I besitzt, vorzugsweise die Bedeutung

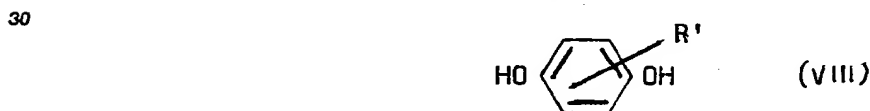


20 mit dem aliphatischen Diol der Formel (V).

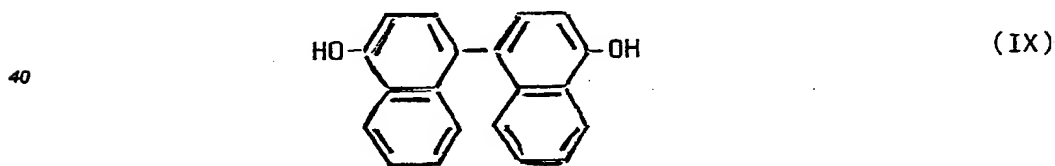
D. Eines Bisphenolderivats der Formel (VII)



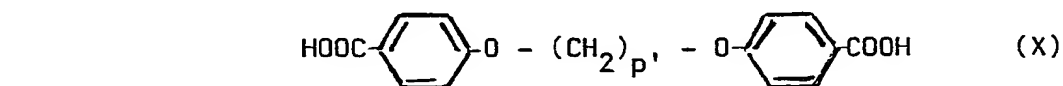
worin p für eine Zahl von 2 bis 20, vorzugsweise von 2 bis 12 steht, oder eines (substituierten) Hydrochinons (VIII)



35 worin R' für Methyl, Phenyl, Chlor oder Brom steht, oder einer Phenylverbindung oder eines Diols der Formel I, insbesondere wenn m und m' für Null steht, bzw. einer Verbindung (IX)

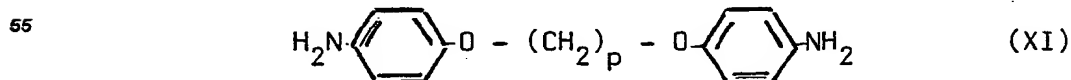


45 mit der Terephthalsäure oder einer Diphenyldicarbonsäure der Formel (X)



wenn p' für eine Zahl von 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 12 steht.

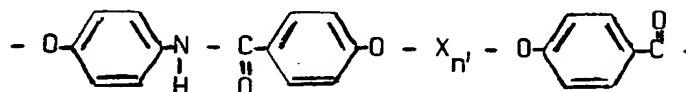
E. Eines Dianilins der Formel (XI)



worin p die oben bezeichnete Bedeutung besitzt mit Terephthalaldehyd zu einer Schiffschen Base.
Neben den bereits ausführlich besprochenen chemischen Strukturen führen z. B. auch die folgenden zur
Ausbildung flüssig-kristalliner Phasen:

Typ Polyesteramid

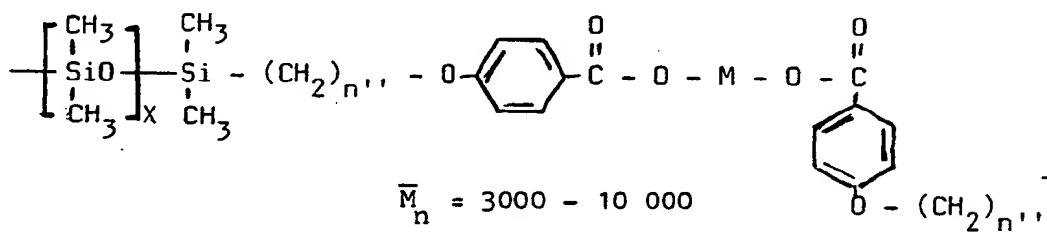
beispielsweise der Struktur



worin X_n , für flexible Spacer-Einheiten der Länge n' steht ($n' = 2$ bis 20) oder vom

Typ Polysiloxane

beispielsweise der Struktur



worin M für eine mesogene Gruppe und n* für eine Zahl analog n und X für eine Zahl von 2–40 steht, sowie Polymere, die aus Scheibchenförmigen mesogenen Gruppen und flexiblen Gruppen aufgebaut sind.

[Vgl. I. Watanabe, W.R. Krigbaum J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. **23** 565 -574 (1985); A. Blumstein Polym. J. **17**, 277 -288 (1985); S. B. Clough, A. Blumstein, E.C. Hso Macromolecules **9**, 123 -127 (1976); C. Noel, F.L. Laupretre, C. Friedrich, B. Fayolle, L. Bosio Polymer **25**, 808 -814 (1984); R. W. Lenz Polym. J. **17**, 105 -155 (1985)]

Die Durchführung der Polykondensation geschieht in an sich bekannter Weise. Bei den Veresterungsreaktionen gemäß den Typen A. und B. können zur Einstellung des Estergleichgewichts saure oder basische Katalysen angewendet werden, wie z. B. durch starke Säure (p-Toluolsulfonsäure), Metalloxide, Alkali oder Erdalkalisalze schwacher Säuren oder Alkoholate. Die Polymerisation kann gegebenenfalls auch in der Schmelze vorgenommen werden.

Im allgemeinen liegen die Molgewichte der Polykondensate im Bereich von 1 000 bis 20 000.

(Bestimmung erfolgt durch Gelpermeationschromatographie) Die Glasstemperatur (T_g) der erfindungsgemäß verwendeten, flüssigkristallinen Polymeren liegt im allgemeinen im Bereich zwischen -40°C und 110°C . (Zur Glasstemperatur T_g vgl. I. Brandrup and E.H. Immergut, Polymer Handbook, 2nd Ed. III -139, J. Wiley, 1975).

Die Vorrichtung

Die Vorrichtung entspricht primär den im Haptanspruch und vorstehend (Vgl. Aufgabe und Lösung) aufgestellten Merkmalen. Das für den Informationsspeicherprozeß vorgeschlagene flüssigkristalline Hauptkettenpolymer ist in seinem Absorptionsverhalten auf die Wellenlänge des Schreiblasers anzupassen. Dies kann z. B. geschehen entweder durch Zumischen eines geeigneten Farbstoffs oder durch Einpolymerisieren desselben in die Polymerkette. Dabei kann das Farbstoffmolekül selbst mesogenen Charakter aufweisen.

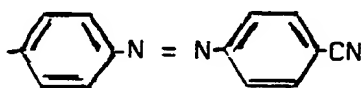
Vorzugsweise kann ein polymerer Flüssigkristall eingesetzt werden, dessen mesogene Gruppen selbst im geforderten Wellenlängenbereich absorbieren, der also dem Extremfall eines zu 100 % einpolymerisierten mesogenen Farbstoffs entspricht. Die erforderliche Extinktion des Speichermediums wird über die Farbstoffkonzentration eingestellt.

5 Geeignete Farbstoffe sind aus der Literatur bekannt. Als geeignete Farbstoffe zum Einmischen in die flüssigkristalline Phase werden solche genannt, die eine Reihe von Bedingungen erfüllen. (Vgl. z. B. J. Constant et al., J. Phys.D: Appl. Phys. Vol. 11, S. 479 ff (1978) F. Jones et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst, Vol. 60, S. 99 ff, 1980, EP-A 43 904, EP-A 55 838, EP-A 65 869. Die Farbstoffe sollen unter der Wirkung eines elektr. Feldes nicht ionisieren, sollen einen möglichst hohen molekularen Extinktionskoeffizienten und
10 gleichzeitig eine gute Löslichkeit in der verwendeten Flüssigkristallmatrix (d.h. dem Speichermedium) haben und müssen chemisch/photochemisch stabil sein. Farbstoffe mit entsprechenden Eigenschaften finden sich z. B. in der Klasse der Anthrachinone (Vgl. EP-A 56 492, EP-A 44 893, EP-A 59 036, EP-A 54 217). Geeignete Azofarbstoffe werden z. B. in der DE-A 34 06 209 angegeben. Der Anteil der Farbstoffe an dem Speichermedium liegt vorteilhafterweise im Bereich 1 bis 50 Gew.-%.

15 Polymere mit mesogenen Gruppen und Farbstoffresten in den Seitenketten sind Gegenstand der EP-A 7 574, EP-A 90 282, EP-A 1 40 133 vgl. auch H. Ringsdorf, H.W. Schmidt Makromol. Chem. 185, 1327 - 1334 (1984); B. Reck, H. Ringsdorf Makromol. Chem. Rapid Commun. loc. cit. Analog den vorstehend erläuterten polymeren Flüssigkristallen PFK der Formel I können repetierende Einheiten -A - B- die Hauptkettenelemente der farbstoffhaltigen Monomereinheiten bilden.

20 Die entsprechenden Monomeren A' = B' -X - Y' enthalten demnach den Farbstoffrest in der Gruppe Y'.

Als Beispiel einer mesogenen Gruppe M, die gleichzeitig einen Farbstoffrest darstellt sei die Gruppe



genannt. Vorteilhaft ist gleichzeitig eine Spacergruppe $-(CH_2)_n-$.

Das Polymer kann im Prinzip in Form einer dünnen Schicht (Film) oder eines Laminats, als Beschichtung einer festen oder biegsamen Matrixschicht angewendet werden. Die Dicke des die polymeren
30 Flüssigkristalle enthaltenden bzw. daraus bestehenden Films liegt vorteilhafterweise im Bereich 10^{-3} bis 10^{-4} m. In der hier angeführten Ausbildung (Vgl. Fig. 1) umfasst die erfindungsgemäße Vorrichtung eine Registrierzelle (1), bestehend aus zwei planparallel angeordneten transparenten Platten (2), vorzugsweise Glasplatten im geeigneten Abstand, im allgemeinen unterhalb 1 mm, vorzugsweise bei ca. 10 μ m. Die Grundfläche beträgt einige cm^2 bis dm^2 . Die beiden Innenflächen der Glasplatten (2) waren mit InO_3/SnO_2
35 leitfähig bedampft und leitender Kontakt nach außen war hergestellt worden. Die derart präparierten Glasplatten (2) wurden mit Hilfe eines temperaturstabilen Klebers, beispielsweise eines Silikonklebers so aneinander fixiert, daß ein zellenartiger leerer Innenraum mit jeweils nur einem Einlaß und Auslaß von einigen mm Breite gebildet wird.

40 Der gewünschte Abstand der beiden Glasplatten (2) wird dabei durch zwei geeignete Abstandshalter (3) der passenden Abmessung, vorzugsweise aus Polyimid-Kunststoff, fest eingestellt. Die Registrierzelle weist weiterhin Elektroden (4) auf. Nach Antrocknen des Klebers wird die Zelle auf einer heizbaren Einrichtung mit dem im isotropen Zustand befindlichen, flüssigkristallinen Polymeren, vorzugsweise der Formel I gefüllt. Durch Kapillarwirkung bedingt füllt sich so der noch freie Zellenraum vollständig mit der Polymerschmelze.

45 Der Vorteil des Vorgehens gegenüber der Verwendung einer noch teilweise offenen Zelle liegt u. a. darin, daß der Einschluß von Luftblasen zuverlässig verhindert wird. Außerdem können so mit geringem Aufwand standardisierte Zellen-Rohlinge mit innerhalb gewisser Grenzen variabler Geometrie - (Außenabmessungen, Distanzen) hergestellt werden, die (vgl. Fig. 1) dann bei Bedarf in einem zweiten Schritt in angegebener Weise mit den entsprechenden flüssigkristallinen Polymeren befüllt werden können.
50 Die Orientierung erfolgt in an sich bekannter Weise durch Anlegen eines orientierten Felds (alignment field), insbesondere eines magnetischen und speziell eines elektrischen Felds oder über Oberflächeneffekte. Ebenso kann die erforderliche Orientierung durch geeignetes Scheren oder Verstrecken erzeugt werden. Im Falle der (bevorzugten) Anwendung des elektrischen Feldes wird an die so gefüllte Registrierzelle (1) bei Temperaturen von oberhalb T_g (Definition siehe oben) eine Wechselspannung angelegt und unter Beibehaltung der angelegten Spannung auf Zimmertemperatur abgekühlt. Es resultiert ein orientierter
55 Flüssigkristallfilm.

Die Glasstemperatur T_g des flüssigkristallinen Polymeren liegt über der Raumtemperatur T_a . Als Raumtemperatur sei eine Temperatur von 20°C angenommen. Das Auslesen der Information kann durch Beleuchten des Polymerfilms mit monochromatischem kohärentem Licht erfolgen. Zur Einspeicherung der Information sind verschiedene Orientierungsmöglichkeiten des flüssigkristallinen Polymerfilms in der erfindungsgemäßen Vorrichtung (vgl. fig. 1) möglich:

1) Die mesogenen Gruppen werden parallel zur Flächennormale der polymeren Filmschicht einheitlich ausgerichtet. Dies kann durch Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes an die mit (transparenten) Elektroden beschichteten Platten (2), wobei das elektrische Feld parallel zur Normale der polymeren Filmschicht liegt, durch Anlegen eines Magnetfeldes oder durch Oberflächenbehandlung geschehen.

2) Die mesogenen Gruppen werden parallel oder zur Filmebene gekippt und parallel zu einer makroskopisch vorgegebenen Richtung orientiert. Dies kann entweder durch Beschichtung der Platten (2) mittels eines geeigneten Materials wie Polyimid und durch Strukturieren dieser Beschichtung entlang der gewünschten Vorzugsorientierung oder durch geeignete Schrägbedampfung der Substrate mit Siliziumoxid geschehen.

Ebenso kann die erforderliche Orientierung durch geeignetes Scheren oder Verstrecken erzeugt werden.

In beiden Fällen 1) und 2) erfolgt die Orientierung im flüssigkristallinen Zustand.

Die Orientierung wird durch Abkühlen in den Glaszustand eingefroren. Die wie oben angegeben hergestellte Registrierzelle (1) bildet das eigentliche Speichermedium für das Einspeichern optischer Information. Das Verfahren basiert im allgemeinen auf der lokalen, selektiven Variation des Ordnungszustands der polymeren Flüssigkristallmoleküle in einem diese enthaltenden Speichermedium.

Der im Speichermedium enthaltene Flüssigkristallfilm kann in makroskopisch orientierter oder desorientierter Form vorliegen. Die Variation des Ordnungszustands kann durch lokale elektrische, magnetische oder oberflächenwirksame Felder geschehen. Dabei kann das Speichermedium lokal oder insgesamt mit der Wärmequelle erwärmt werden. Wenn die Wärmequelle selektiv lokal wirkt, kann die Variation des Ordnungszustands durch eine über die gesamte Dimension des Speichermediums hinweg wirkendes elektrisches, magnetisches oder oberflächenwirksames Feld induziert werden. Besonders vorteilhafte Anwendungen basieren auf dem Streuzentreneffekt und nichtlinearen optischen Effekt (optisch induzierter Frederiks-Übergang).

Prozeß der Informationsspeicherung

-Streuzentrenmethode

Die einfachste Art des Einschreibens von Information besteht im Prinzip in der Erzeugung von Streuzentren, mittels eines fokussierten Laserstrahls, der die orientierte, flüssigkristalline Polymerschicht lokal in die isotrope Phase überführt. Der lokal entstandene makroskopische isotrope Bereich wird unterhalb der Glasstemperatur eingefroren, oder verbleibt im viskoelastischen Temperaturbereich oberhalb von T_g . Vorteilhaft geht man dabei wie folgt vor:

Erfindungsgemäß wird der aus dem flüssigkristallinen Polymeren gebildete Film durch lokales Erhitzen an den Interferenzmaxima eines interferometrisch erzeugten Gitters von Raumtemperatur ausgehend bis in die isotrope Phase aufgeheizt. Verwendet wird ein Laserstrahl, beispielsweise Licht mit der Wellenlänge 514,5 nm eines Argon-Lasers. Auch kommt ein fokussierter Laserstrahl zur Anwendung, wobei Laserstrahl und Speichermedium in definierter Weise relativ zueinander bewegt werden.

Abschalten des Laserlichts und nachfolgendes Abkühlen führen zu den stabilen desorientierten - (makroskopisch isotropen) Bereichen. Die dadurch erzeugten Streuzentren können als optische Information ausgelesen werden. Der Ausleseprozeß findet auf analoge Weise statt mit einem anderen Laserstrahl geeigneter Wellenlänge und Intensität, so daß die eingespeicherte Information nicht gestört wird. Das Absorptionsverhalten des Speichermediums wird vorteilhaft so gewählt, daß die Information mit einem Laserstrahl geeigneter Wellenlänge und Intensität eingelesen und mit einem anderen Laserstrahl anderer Wellenlänge ohne Störung der Information ausgelesen werden kann. Der Versuchsaufbau zur Beurteilung der Speichereigenschaften der beschriebenen Registrierzelle basiert auf einem Mach-Zehnder-Interferometer (vgl. Encyclopädie Naturwissenschaft und Technik B. 2, Verlag Moderne Industrie, 1980). Hiermit lassen sich zur Überlagerung zweier linear polarisierter ebener Teilwellen sinusförmige Intensitätsgitter mit Stri-

chabständen zwischen 100 μm und 1,0 μm erzeugen. In Verbindung mit einer Konvexlinse wird durch Überlagerung einer ebenen Welle mit einer Kugelwelle die Intensitätsverteilung analog einer Fresnel'schen Zonenplatte realisiert.

5

- Nicht-linearer optischer Effekt (Optisch-induzierte Frederiks-Transition)

Das elektrische Feld der linear polarisierten Laser-Schreiblichtquelle induziert aufgrund der positiven Polarisierbarkeitsanisotropie von Flüssigkristallmolekülen eine lokale Modulation des Brechungsindex, die als Phasenobjekt durch einen zweiten Laserstrahl (linear polarisierte Welle eines Helium-Neon-Lasers) ausgelesen werden kann. Erreicht wird dies durch eine gezielte lokale Reorientierung der Flüssigkristallmoleküle im optischen Feld. Die Reorientierung (optisch induzierte Frederiks-Transition) erfolgt dabei oberhalb der Glasktemperatur T_g des flüssigkristallinen Polymeren in einer anisotropen Phase. Bei nachfolgendem Abkühlen friert die Brechungsindex-Struktur unterhalb T_g als Phasenobjekt ein. Der Film kann dabei visuell völlig klar bleiben.

Die Temperatureinstellung kann extern durch Heizen erfolgen, wobei dann der Frequenz der Schreibwelle keine entscheidende Bedeutung zukommt. Vorzugsweise geschieht die Einstellung der Temperatur durch Absorption der Schreibwelle; die Abkühlung erfolgt beim Abschalten des Lasers. Dabei sollte die Schreibwelle zwei Bedingungen gleichzeitig erfüllen:

α) Die optische Feldstärke an den Interferenzmaxima muß oberhalb der "Frederiks threshold voltage" für das gewählte flüssigkristalline Polymer liegen.

β) Die Intensität muß so gewählt werden, daß durch Absorption eine Temperaturerhöhung an den Interferenzmaxima derart erfolgt, daß das Polymer über die Glasktemperatur, jedoch nicht über die Temperatur des Phasenübergangs nematisch \rightarrow isotrop (T_M) erwärmt wird.

Durch geeignete Abstimmung von Laserwellenlänge und flüssigkristallinen Polymeren sind neben reiner Binärinformation (maximal mögliche Reorientierung) verschiedene Reorientierungsgrade möglich, was einer kontinuierlichen Phasenmodulation entspricht.

Ein industriell äußerst interessanter Aspekt des vorliegenden Verfahrens ist darin zu sehen, daß es gelingt ein Phasenobjekt mit hohen Beugungseffizienzen zu erzeugen, wie es für die optische Analogtechnik von entscheidender Bedeutung ist (Konventionelle Holographie, synthetische Holographie).

Der Versuchsaufbau zur Beurteilung der Speichereigenschaften der Beschriebenen Registrierzelle basiert auf einem Mach-Zehnder-Interferometer (vgl. Encyclopädie Naturwissenschaft und Technik Bd. 2, Verlag Moderne Industrie, 1980). Hiermit lassen sich durch Überlagerung zweier linear polarisierter ebener Teilwellen sinusförmige Intensitätsgitter mit Strichabständen zwischen 100 μm und 1,0 μm erzeugen. In Verbindung mit einer Konvexlinse wird durch Überlagerung einer Ebene mit einer Kugelwelle die Intensitätsverteilung analog einer Fresnel'schen Zonenplatte realisiert.

Löschen der eingespeicherten Information

40

Grundsätzlich kann die eingespeicherte Information durch Temperaturerhöhung (über T_M) und Abkühlen im elektrischen oder magnetischen Feld wieder gelöscht werden. Das Löschen von eingespeicherter Information kann lokal durch Temperaturerhöhung und nachfolgende Abkühlung im elektrischen oder magnetischen Feld unter Wiederherstellung des ursprünglichen Orientierungszustands im lokalen Bereich wiederhergestellt werden. Alternativ kann auch die gesamte eingegebenen Information gelöscht und der Urzustand wiederhergestellt werden, indem man die Temperatur des Speichemediums erhöht und im elektrischen oder magnetischen Feld abkühlt.

Vorteilhaft wird dabei wie folgt vorgegangen:

Analog der Vorbereitung für den ersten Einschreibvorgang wird die in den flüssigkristallinen Polymeren eingespeicherte Information durch Aufheizen der Registrierzelle (1) über T_g und nachfolgendes Abkühlen bei angelegter Wechselspannung (Richtwerte 500 V, $\nu = 1$ KHz) gelöscht. Nachdem der Einschreib- und Löschovorgang mehrfach wiederholt worden war, stand fest, daß bei keinem der durchgeführten Schritte irreversible Veränderungen an der Registrierzelle auftreten.

55

Reversible analoge Datenspeicherung

(Vgl. Abbildung 1 -4)

Wie bereits ausgeführt, bietet die Anwendung des nicht-linearen optischen Effekts die Möglichkeit auf optischem Wege Daten analog zu speichern, sie auf optischem Wege zu lesen, bei Bedarf wieder zu löschen und wiederholt Daten einzuschreiben. Die Datenspeicherung erfolgt mittels holographischer Methoden in dem erfindungsgemäßen Speichermedium. In der Regel betrifft die zu speichernde Information abbildungsfähige materielle Strukturen, z. B. Gegenstände oder zweidimensional organisierte Gegenstände wie Druckseiten oder graphische Gebilde. Hierzu wird die zu speichernde Struktur mittels einer kohärenten, monochromatischen Lichtquelle beleuchtet. Das Interferenzmuster, das durch Richtung, Amplitude und Phasenlage des von der zu speichernden Struktur gestreuten Lichts relativ zu einer von derselben Lichtquelle stammenden Referenzlichtwelle bestimmt wird, wird in dem vorteilhaft makroskopisch orientierten Film aus flüssigkristallinem Polymer holographisch registriert und gespeichert. (Vgl. Das Speichermedium). Die Stärke des flüssigkristallinen Polymerfilms liegt vorteilhaft auch hier zwischen 1 und 20 μm . Die planparallelen, transparenten Platten können aus durchsichtigen Kunststoffen wie PMMA oder vorzugsweise aus anorganischen Gläsern hergestellt sein.

Vorteilhafterweise befinden sich im Speichermedium Farbstoffe. Die Farbstoffmoleküle können dabei Bestandteile des flüssigkristallinen Polymeren sein oder sie können dem Speichermedium beigemischt und darin verteilt sein. Die Glasstemperatur T_g des flüssigkristallinen Polymeren liegt über der Raumtemperatur T_g . Das Auslesen der Information kann durch Beleuchten des Polymerfilms mit monochromatischem kohärentem Licht erfolgen. Zur Einspeicherung der Information sind verschiedene Orientierungsmöglichkeiten des flüssigkristallinen Polymerfilms in der erfindungsgemäßen Vorrichtung (vgl. Fig. 1) möglich:

1) Die mesogenen Gruppen werden parallel zur Flächennormale der polymeren Filmschicht einheitlich ausgerichtet. Dies kann durch Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes an die mit (transparenten) Elektroden beschichteten Platten (2), wobei das elektrische Feld parallel zur Normale der polymeren Filmschicht liegt, durch Anlegen eines Magnetfeldes oder durch Oberflächenbehandlung geschehen.

2) Die mesogenen Gruppen werden parallel oder zur Filmebene gekippt und parallel zu einer makroskopisch vorgegebenen Richtung orientiert. Dies kann entweder durch Beschichtung der Platten (2) mittels eines geeigneten Materials wie Polyimid und durch Strukturieren dieser Beschichtung entlang der gewünschten Vorzugsorientierung oder durch geeigneter Schrägbedampfung der Substrate mit Siliziumoxid geschehen. *)

In beiden Fällen 1) und 2) erfolgt die Orientierung im flüssigkristallinen Zustand.

Die Orientierung wird durch Abkühlen in den Glaszustand eingefroren.

Die Speicherung erfolgt in der oben beschriebenen Weise, wobei als monochromatische Lichtquelle ein Laser verwendet wird, dessen Wellenlänge im Absorptionsbereich des Speichermediums liegt. Ausgelesen wird mittels eines Lasers, dessen Wellenlänge in viel geringerem Maße vom Speichermedium absorbiert wird. Das Einspeichern und Auslesen kann dabei bei Zimmertemperatur am festen Film erfolgen. Die Löschung der Information erfolgt durch Aufheizen der Probe in dem anisotropen oder isotropen Bereich oberhalb der Glasstemperatur T_g .

Reversible digitale Datenspeicherung

Eine andere Ausgestaltung der Erfindung betrifft die digitale Datenspeicherung auf optischem Wege, wobei auch hier das Auslesen auf optischem Wege, das Löschen und Wiedereinschreiben von Information vorgesehen ist. Dabei wird in dem optisch klaren, vororientierten flüssigkristallinen Polymerfilm des Speichermediums mittels eines monochromatischen Laserstrahls eine digitale Phasenstruktur erzeugt. Laserstrahl und Speichermedium werden in definierter Weise relativ zueinander bewegt und die Intensität des Laserstrahls moduliert. Das Auslesen der gespeicherten Information erfolgt durch definierte relative Bewegung des Speichermediums und eines Laserstrahls konstanter Intensität und geeigneter Wellenlänge, der die eingespeicherte Information unbeeinflusst läßt.

Die technische Vorbereitung des Speichermediums (Ausrichtung der Polymeren) geschieht analog der reversiblen analogen Datenspeicherung. Die Speicherung erfolgt in der oben beschriebenen Weise, wobei als monochromatische Lichtquelle ein Laser verwendet wird, dessen Wellenlänge im Absorptionsbereich des Speichermediums liegt. Ausgelesen wird mittels eines Lasers, dessen Wellenlänge in viel geringerem

*) Ebenso kann die erforderliche Orientierung durch geeignetes Scheren oder Verstrecken erzeugt werden.

Maße von dem verwendeten Speichermedium absorbiert wird. Das Einspeichern und Auslesen kann dabei bei Zimmertemperatur am festen Film erfolgen. Die Löschung der Information erfolgt durch Aufheizen der Probe in den anisotropen oder isotropen Bereich oberhalb der Glasktemperatur T_g .

5

Reversible synthetische Holographie

Hierbei wird in der oben (für die reversible digitale Datenspeicherung) beschriebenen Weise auf digitalem Wege, durch definierte Relativbewegung von Schreibstrahl und Speichermedium, eine Phasenstruktur in einem vororientierten Flüssigkristall-Kunststofffilm erzeugt. Die Reproduktion erfolgt nun nicht wie im Fall der digitalen Speicher durch definierte Relativbewegung von Lesestrahle und Speichermedium, sondern durch vollständiges Ausleuchten des synthetischen Hologramms mit einer Referenzwelle. Die notwendige Information zur Ermittlung der erforderlichen Intensitätsmodulation ist vorher rechnerisch zu ermitteln. Das beschriebene Verfahren ermöglicht die Herstellung von Phasenstrukturen mit definierten optischen Eigenschaften, wie z. B. Linsen u. a.. Da dies rechnerisch in digitaler Form geschieht, können komplizierte Verarbeitungsprozesse (Glasschliff, Politur) erheblich vereinfacht werden. Sehr wesentlich ist auch das geringe Gewicht der auf dieser Weise hergestellten optischen Komponenten (Brillengläser, Linsen).

20

Vorteilhafte Wirkung

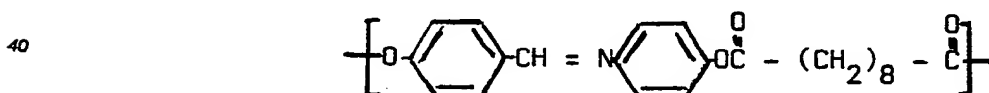
Das erfindungsgemäße Verfahren und Vorrichtung zur reversiblen optischen Datenspeicherung eignet sich vorzüglich zur Anwendung auf dem Gebiet der reversiblen digitalen Informationsspeicherung - (EDRAW).

Eine weitere außerordentlich interessante Anwendungsmöglichkeit eröffnet sich auf dem Feld der analogen Informationsverarbeitung (Holographie). Deren Einsatzgebiet ist vorzüglich in der industriellen Prozeßsteuerung zu erblicken. Mit der optischen Analogtechnik lassen sich wichtige Phasen der Produktkontrolle wie Erkennen, Sortieren und Prüfen auf der Grundlage der kohärent optischen Korrelation sehr schnell und effektiv bewerkstelligen.

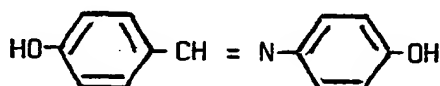
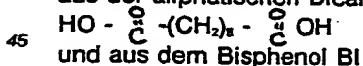
Herstellung der flüssigkristallinen Polymeren

Die erfindungsgemäß anwendbaren Polymeren, insbesondere die der Formel I können auf an sich bekannte Weise hergestellt werden: Hingewiesen sei auf:

Als Beispiel sei die Herstellung eines Polyesters PI der Struktur



aus der aliphatischen Dicarbonsäure DI



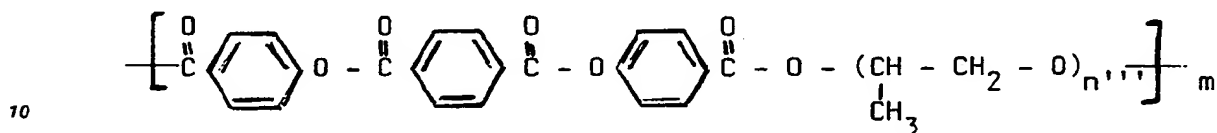
beschrieben: (Vgl. A. Blumstein, K.N. Sivaramakrishnan, R. B. Blumstein, S. B. Clough Polymer 23, 47 -53 - (1982).

Im Handel erhältliches Sebacylsäurechlorid wird vorteilhaft durch Destillation unter reduziertem Druck gereinigt.

Das Bisphenol BI wird über die Kondensations von 4-Hydroxy-benz aldehyd mit 4-Aminophenol in Methanol erhalten. Das Bisphenol BI wird durch Rekristallisation aus einer Mischung von Aceton und Hexan gereinigt. Zur Herstellung des Polyesters wird ein Lösung bestehend aus der Bisphenol BI, Natriumhydroxid und

Benzyltriethylammoniumchlorid in 100 ml Wasser in einem Mischer hergestellt. Unter intensivem Rühren wird der Mischung eine Lösung von Sebacylsäurechlorid in Chloroform zugeführt. Nach 15 minütigem Rühren wird die Mischung in Methanol gegossen. Das ausgefällte Polymere wurde mittels Filterung, Waschen in Wasser gereinigt und bei 70°C im Vakuum getrocknet.

5 Als weiteres Beispiel sei die Synthese eines Polyesters PII der Struktur



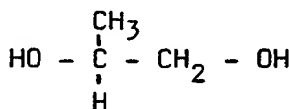
worin n für eine Zahl von 2 bis 20 steht und m die Anzahl der repetierenden Einheiten angibt, (in der Regel 10^2 bis 10^4) aus der Dicarbonsäure DII

15



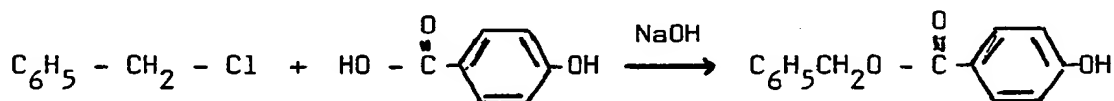
20 und dem Diol

25



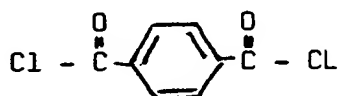
dargestellt. (Vgl. G. Galli, E. Chiellini, Ch. K. Ober, R.W. Lenz Makromol. Chem. 183, 2693 -2708 (1982)). Das Reaktionsschema stellt sich wie folgt dar:

30



Das so entstandene Phenol wird umgesetzt mit dem Säurechlorid

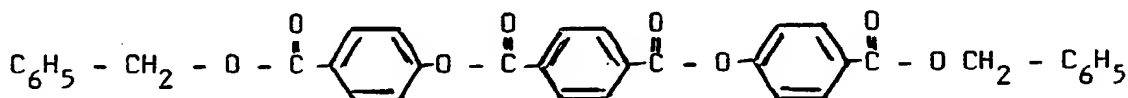
35



40

, wobei man die folgende Verbindung erhält:

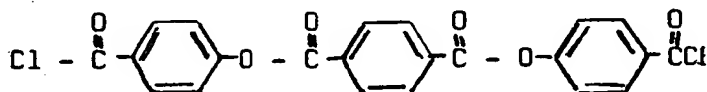
45



Mit HBr in Trifluoressigsäure erhält man die Dicarbonsäure DII.

Im nächsten Schritt wird DII mit SOCl_2 zu dem Säuredichlorid umgesetzt:

50



55

Durch Umsetzung des Säurechlorids mit dem Diol in 1,2-Dichlorethan bei 60°C mit einem Überschuß an Pyridin als Säure-akzeptor erhält man den Polyester PII.

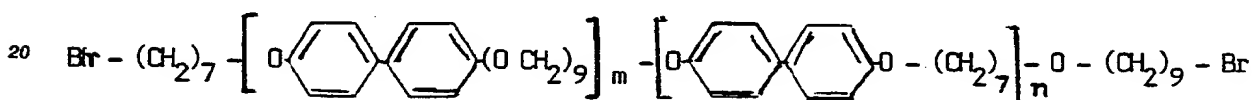
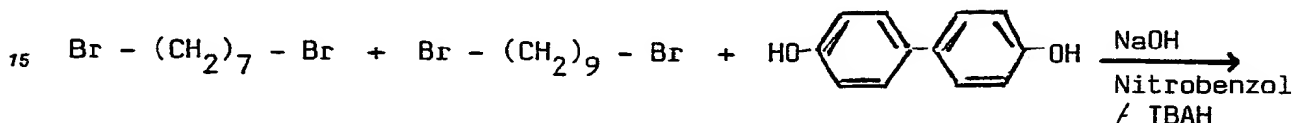
Als weiteres Beispiel sei die Synthese eines Polyesters PIII der Struktur



5 ausgehend von 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 1,7-Dibromheptan und 1,9-Dibromnonan beschrieben (Vgl. T. D. Shaffer, V. Percec, I. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. **23**, 185 -194 (1985)).

Die Ausgangssubstanzen sind im Handel erhältlich. Das 4,4'-Dihydroxybiphenyl wird in wässriger NaOH-Lösung einer Lösung von 1,7-Dibromheptan und 1,9-Dibromnonan in Nitrobenzol unter heftigem Rühren zugesetzt. Bei einer Temperatur von 90°C wurde TBAH (Tetrabutylammonium-hydrogensulfat) zugefügt und die Reaktion 10 -12 Stunden lang aufrechterhalten.

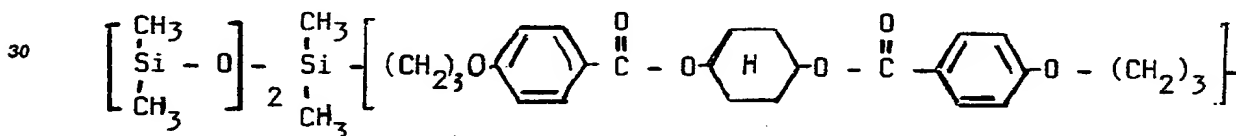
Dabei gilt folgendes Reaktionsschema:



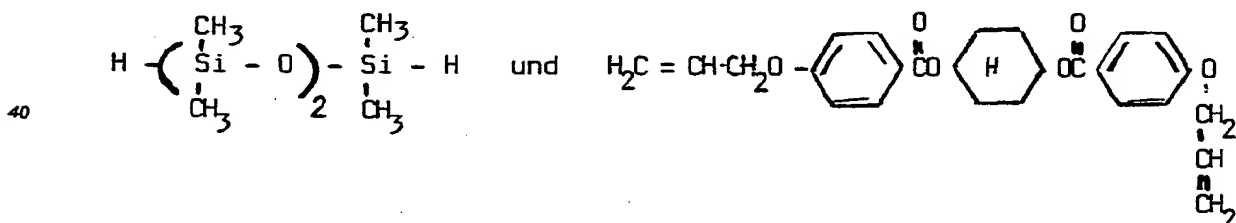
Das Polymer kann durch Aufnehmen und Ausfällen im Methanol gereinigt werden.

25 Ferner sei als Beispiel die Synthese eines Polysiloxans PIV dargestellt (Vgl. C. Aguilera, J. Bartolin, B. Hisgen, H. Ringsdorf, Makromol. Chem **4**, 253 -262 (1983))

Diese besitzt die Struktur:



35 unter Katalyse mit Hexachloroplatinsäure reagieren



45 zu dem genannten Polysiloxan. Auf ähnliche Weise erhält man Copolyester mit unterschiedlichen Spacerlängen oder Längen der mesogenen Gruppen.

50 Ansprüche

1. Vorrichtung zur reversibeln optischen Informationsspeicherung unter Verwendung von polymeren Flüssigkristallen als Speichermedium, dadurch gekennzeichnet,
55 daß die Vorrichtung einen Film aus einem flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren als Speichermedium enthält und eingerichtet ist, um mittels einer Wärmequelle das Speichermedium zur Einspeicherung lokal aufzuheizen und über eine lokale Variation der Molekülordnung die Information einzuspeichern.

2. Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Speichermedium ein makroskopisch orientierter polymerer Flüssigkristallfilm verwendet wird.
3. Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Speichermedium ein makroskopisch desorientierter Flüssigkristallfilm verwendet wird.
- 5 4. Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Speichermediums bei welcher die Information eingespeichert wird, im Bereich des formstabilen Zustands unterhalb der Glastemperatur T_g des flüssigkristallinen Hauptkettenpolymerisats liegt und nach Abschalten der Wärmequelle die örtliche Information im Glaszustand des Polymeren fixiert wird.
5. Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Speichermediums, bei welcher die Information eingespeichert wird, im viskoelastischen Zustand oberhalb der Glastemperatur T_g des flüssigkristallinen Hauptkettenpolymerisats liegt.
- 10 6. Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie eingerichtet ist zum Löschen der eingespeicherten Information in dem lokal per Temperaturerhöhung und nachfolgende Abkühlung im elektrischen oder magnetischen Feld der ursprüngliche Orientierungszustand im lokalen Bereich wieder hergestellt wird.
7. Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie eingerichtet ist zum Löschen der eingegebenen Gesamtinformation und Wiederherstellung des Ausgangszustands, in dem die Temperatur des Speichermediums erhöht und im elektrischen oder magnetischen Feld abgekühlt wird.
8. Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß zum Löschen der eingegebenen Gesamtinformation und Wiederherstellung des makroskopisch desorientierten Zustands die Temperatur des Speichermediums über T_{NI} hinaus erhöht und nachfolgend abgekühlt wird.
- 20 9. Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperaturerhöhung in eine anisotrope flüssige Phase des verwendeten flüssigkristallinen Polymeren führt.
10. Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperaturerhöhung in die isotrope Phase des verwendeten flüssigkristallinen Polymeren führt.
- 25 11. Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Vorrichtung ein Laser als Wärmequelle zugeordnet ist.
12. Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Absorptionsverhalten des Speichermediums so gewählt ist, daß die Information mit einem Laserstrahl geeigneter Wellenlänge und geeigneter Intensität eingespeichert und mit einem anderen Laserstrahl anderer Wellenlänge ohne Störung der gespeicherten Information ausgelesen werden kann.
- 30 13. Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Variation des Ordnungszustands durch Anlegen eines elektrischen Felds erreicht wird.
14. Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sich der makroskopisch orientierte Film zwischen zwei übereinander angeordneten Platten oder Filmen befindet.
- 35 15. Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Speichermedium in seinem Absorptionsverhalten der Emissionswellenlänge des Schreiblasers angepasst ist.
16. Vorrichtung gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Speichermedium einen in seinem Absorptionsverhalten der Emissionswellenlänge des Schreiblasers angepassten Farbstoff enthält.
- 40 17. Vorrichtung gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssigkristalline Polymer durch Einpolymerisieren einer farbstoffhaltigen Comonomereinheit in seinem Absorptionsverhalten der Emissionswellenlänge des Schreiblasers angepasst ist.
18. Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die erforderliche Extinktion des Speichermediums über die Farbstoffkonzentration eingestellt wird.
- 45 19. Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Auslesewellenlänge außerhalb des für den Schreibprozeß relevanten Absorptionsmaximums des Farbstoffs liegt.
20. Verfahren zur reversiblen optischen Informationsspeicherung, dadurch gekennzeichnet, daß man - ausgehend von abbildungsfähigen materiellen Strukturen - die zu speichernde Struktur mittels einer kohärenten monochromatischen Lichtquelle beleuchtet, und das Interferenzmuster, das durch Richtung, Amplitude und Phasenlage des von der zu speichernden Struktur gestreuten Lichts relativ zu einer von der selben Lichtquelle stammenden Referenzlichtwelle bestimmt wird, in einer Vorrichtung enthaltend einen makroskopisch orientierten Film aus einem flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren als Speichermedium gemäß den Ansprüchen 1 bis 19 holographisch registriert und speichert.
- 50 21. Verfahren gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Auslesen der analog optisch gespeicherten Information durch Beleuchtung des makroskopisch orientierten Films mit monochromatisch kohärentem Licht erfolgt.
- 55

22. Verfahren zur reversiblen optischen Informationsspeicherung, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Einspeicherung mittels eines Laserstrahls beliebigen Querschnitts eine digitale Phasenstruktur in einem makroskopisch orientierten Film als Speichermediums der Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 19 erzeugt.

5 23. Verfahren gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß man den Laserstrahl und das Speichermedium sowohl beim Einspeichern als beim Auslesen der Information in definierter Weise relativ zu einander bewegt.

24. Verfahren gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß beim Einspeichern während des Bewegens die Intensität des Laserstrahls in geeigneter Weise moduliert wird.

10 25. Verfahren gemäß Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß beim Einspeicherungsvorgang auf digitalem Wege über eine vorzugebende Intensitätsmodulation eine Phasenstruktur im Speichermedium erzeugt wird und die Reproduktion durch Ausleuchten des gewonnenen synthetischen Hologramms mit einer Referenzwelle erfolgt.

15 26. Verfahren gemäß Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die für die Erzeugung der Phasenstruktur erforderliche Intensitätsmodulation rechnerisch ermittelt wird.

27. Verfahren gemäß den Ansprüchen 21 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die erzeugte Informationsdichte (ausgedrückt in Linien pro Längeneinheit) bezüglich aller drei Koordinatenachsen einerseits begrenzt wird durch die linearen Abmessungen des Speichermediums und andererseits durch maximal 2 000 Linien pro mm.

20 28. Verwendung der Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 19 zur reversiblen, optischen Speicherung von Information.

29. Verwendung der Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 19 zur optischen Signalverarbeitung.

30. Verwendung der Vorrichtung gemäß Anspruch 29 zur Fourier-Transformation und -Faltung.

25 31. Verwendung der Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 19 zur Herstellung von Abbildungssystemen.

32. Verwendung der Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 19 zur Erzeugung und Speicherung von Hologrammen, die vergleichbare Abbildungseigenschaften haben wie Linsen.

33. Verwendung der Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 1 bis 19 in der kohärent optischen Korrelationstechnik.

30

35

40

45

50

55

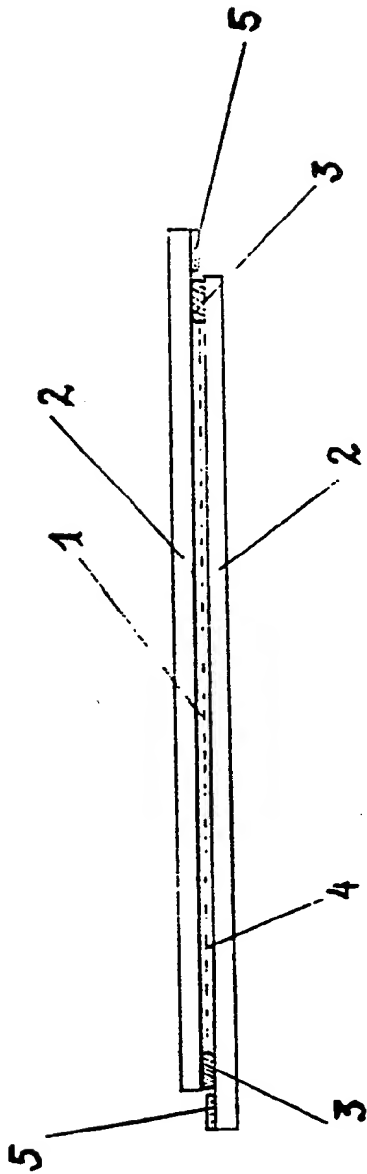


FIG. 1

BEST AVAILABLE COPY



12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 87101081.5

51 Int. Cl.4: **G11B 7/24**, **G11B 11/10**

22 Anmeldetag: 27.01.87

30 Priorität: 04.02.86 DE 3603266

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.08.87 Patentblatt 87/33

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

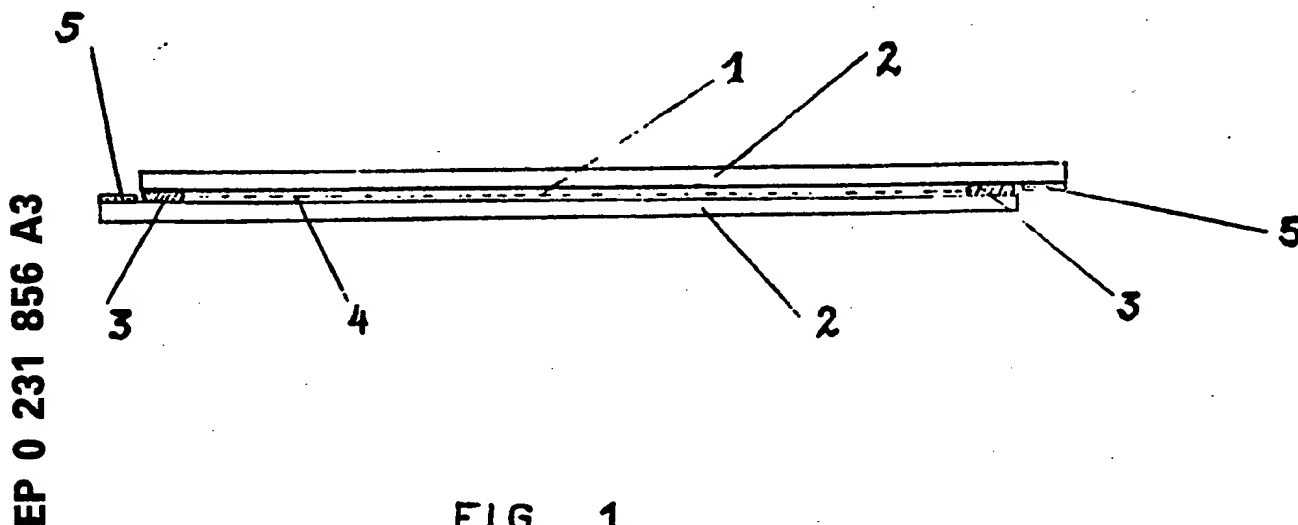
88 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 13.07.88 Patentblatt 88/28

71 Anmelder: **Röhm GmbH**
Kirschenallee Postfach 4242
D-6100 Darmstadt 1(DE)

72 Erfinder: **Eich, Manfred**
Bockenheimer Landstrasse 7
D-6000 Frankfurt 1(DE)
Erfinder: **Wendorff, Joachim, Dr.**
Reiherstrasse 18
D-6085 Nauheim(DE)

54 Vorrichtung zur reversiblen optischen Datenspeicherung II.

57 Vorrichtung zur reversiblen optischen Informationsspeicherung unter Verwendung von polymeren Flüssigkristallen als Speichermedium, wobei die Vorrichtung einen orientierten Film aus einem flüssigkristallinen Hauptkettenpolymeren als Speichermedium enthält und eingerichtet ist, um mittels einer Wärmequelle das Speichermedium zur Einspeicherung lokal aufzuheizen und über eine lokale Variation der Molekülorientierung die Information einzuspeichern.



EP 0 231 856 A3

FIG. 1



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 10 1081

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
P, X	EP-A-0 171 045 (BASF) * gesamtes Dokument; DE - A - 3 334 056 aus Seite 4, Zeile 22 * ---	1-18	G 11 B 7/24 G 11 C 13/04
A	DE-A-3 324 770 (KONISHIROKU PHOTO INDUSTRY CO. LTD.) * Ansprüche; Seiten 5-6, 16, 17 * ---	1-19, 22 -24	
A	EP-A-0 007 574 (BASF) ---		
A	THE TRANSACTIONS OF THE IECE OF JAPAN, Band E61, Nr. 6, abstracts, Seite 493; K. KUBOTA et al.: "Hologram memory using one dimensional tourier transform-image hologram" * Seite 493 * ---	20, 21, 25-27, 30, 32, 33	
A	DE-B-2 740 076 (PRESIDENT OF KOGYO GIJUTSHIN) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			G 11 B 7/24 C 09 K 19/12 G 11 C 13/04
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 25-03-1988	Prüfer STANGE
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P0407)